

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-013747

(43)Date of publication of application : 17.01.1992

(51)Int.Cl.

C08L 51/06
C08F255/00
C08F299/00
C09D151/06

(21)Application number : 02-115749

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.05.1990

(72)Inventor : HAYAMA KAZUhide
KITANI YASUO
HATA KAZUYUKI

(54) RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition capable of coating and providing films excellent in adhesion, printability, coating properties, etc., by dissolving or dispersing a resin consisting essentially of a specific graft copolymer in an organic solvent and/or water.

CONSTITUTION: The objective composition is obtained by dissolving or dispersing a resin consisting essentially of a graft copolymer prepared by carrying out radical copolymerization of (A) a radically polymerizable olefinic resin prepared by reacting (i) a modified olefinic resin having functional groups selected from hydroxyl group, carboxyl (anhydride) group, epoxy group and isocyanate group with (ii) a radically polymerizable compound with a functional group having reactivity with the aforementioned functional groups with (B) a radically polymerizable compound copolymerizable with the component (A) at a weight ratio of the components (A/B) within the range of (100/1)-(10/200) in an organic solvent and/or water so as to provide 1-50wt.% resin content.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-13747

⑬ Int. Cl.⁸

C 08 L 51/06
C 08 F 255/00
299/00
C 09 D 151/06

識別記号

LLR
MQC
MRM
PGX

庁内整理番号

7142-4 J
7142-4 J
6917-4 J
7142-4 J

⑭ 公開 平成4年(1992)1月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-115749

⑰ 出 願 平2(1990)5月7日

⑱ 発 明 者 葉 山 和 秀 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑲ 発 明 者 木 谷 安 生 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑳ 発 明 者 畑 和 行 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

㉑ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 中谷 守也

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ヒドロキシル基、カルボキシ基、無水カルボキシ基、エポキシ基及びイソシアナート基から選ばれた官能基を有する活性オレフィン系樹脂(a)に、該官能基と反応性を有する官能基を有するラジカル重合性化合物(b)を反応させて得られるラジカル重合性オレフィン系樹脂(A)と、該ラジカル重合性樹脂(A)と共重合可能なラジカル重合性化合物(B)とを、(A)/(B)の重量比が100/1~10/200の範囲でラジカル共重合させることによって得られるグラフト共重合体を主成分とする樹脂(I)を有機溶剤及び/又は水に樹脂分が1~50重量%となるように溶解又は分散してなる塗布用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

a. 産業上の利用分野

本発明は新規な塗工可能な樹脂組成物に関する。

より具体的には、鉄、アルミニウム等の各種金属、ナイロン、ポリエステル、ポリフェニレンエーテル等の極性プラスチック、及びポリプロピレン、ポリエチレン、エチレンプロピレン共重合体、エチレンプロピレン共役ジエン共重合体、スチレン・ブタジエン共重合体あるいはその水素添加物、シリコン樹脂、フッ素樹脂のような低極性樹脂等の各種基材を基材とするフィルム、シート、成形品等の表面に加熱することなく室内温度下で塗布することができ、これら基材に強固に密着して、これら基材の表面に印刷性、塗装性、接着性、濡れ性、耐候性、耐擦傷性、滑り性、或いは帯電防止性等の種々の機能を付与するのに用いることができる塗布用樹脂組成物に関する。

b. 従来技術

ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレンプロピレン共重合体、エチレンプロピレン共役ジエン共重合体、スチレン・ブタジエン共重合体あるいはその水素添加物のような低極性ポリオレフィン類は安価な上に耐薬品性や成形性等の諸物性に優

れていることから、容器、包装材、ケース、チューブ、合成紙、電気部品、自動車部品を始め各種用途に広く使用されている。

しかしながら、これらの低極性ポリオレフィン類は一般に極性プラスチックや金属等の極性物質に対する接着性に乏しい大きな問題点があり、例えばポリオレフィンの表面に表面保護、美的商品価値の向上或いは情報の記録伝達等のために塗装や印刷を行う場合に、塗料やインキがその中に用いられているインキの高極性のために付着性が悪いという問題点がある。

この問題点を解決するために、これらの基材の表面を薬剤処理、コロナ放電処理或いはプラズマ処理をしたり、塩素化ポリオレフィンや無水マレイン酸グラフトエチレン・プロピレン共重合体等の変性ポリオレフィンを主体とするプライマーによる塗布処理をしてから印刷や塗装、あるいは接着等を行っている。

しかし、たとえばポリオレフィン系樹脂をかか

る重合性化合物(b)を反応させて得られるラジカル重合性オレフィン系樹脂(A)と、該ラジカル重合性樹脂(A)と共重合可能なラジカル重合性化合物(b)とを、(A)/(B)の重量比が100/1~10/200の範囲でラジカル共重合させることによって得られるグラフト共重合体を主成分とする樹脂(I)を有機溶剤及び/又は水に樹脂分が1~50重量%となるように溶解又は分散してなる組成物である。

本発明のラジカル重合性樹脂(A)の原料として用いられる変性オレフィン系樹脂(a)は、下記の(1)及び(2)の方法で容易に製造することができる。

(1)の方法：

オレフィン系樹脂(a)に、ヒドロキシル基、カルボキシル基、無水カルボキシル基、エポキシ基及びイソシアネート基から選ばれた官能基を有する不飽和化合物(b)をグラフト反応させる方法である。

そのオレフィン系樹脂(a)としては、 α -オレフィンを構成成分として含有する各種の付加(共)重合体があげられ、具体的には、芳香族ビニルモノマー・共役ジエンブロック共重合体の水素添加

物、炭素数2~10個の脂肪族若しくは脂環族 α -

オレフィンの単独若しくは共重合体、 α -オレ

フィンとビニルエーテル、ビニルエステル、不飽和カルボン酸、又は不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、同共重合体の加水分解物、 α -オレフィン・ジエン共重合体、塩素化度15~40%の塩素化ポリオレフィンなどがある。さらに、その具体例としては、ステレン・ブタジエン・ステレンブロック共重合体の水素添加物、ステレン・イソプレンブロック共重合体の水素添加物、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・ブテンランダム共重合体、プロピレン・ブテンランダム共重合体、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体、塩素化ポリプロピレン、エチレン・プロピレンランダム共重合体の塩素化物、ステレン・ブタジエン・ステレンブロック共重合体の水素添加物の塩素化物等が好適なものである。

(2)の方法：

本発明者等は前記の問題解決のため研究を重ねた結果、特定のグラフト共重合体を主成分とする樹脂を有機溶剤及び/又は水に溶解又は分散してなる樹脂組成物によってその目的を達成できたのである。

すなわち、本発明の塗布用樹脂組成物は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、無水カルボキシル基、エポキシ基及びイソシアネート基から選ばれた官能基を有する変性オレフィン系樹脂(a)に、該官能基と反応性を有する官能基を有するラジカ

ル重合性化合物(b)を反応させて得られるラジカル重合性オレフィン系樹脂(A)と、該ラジカル重合性樹脂(A)と共重合可能なラジカル重合性化合物(b)とを、(A)/(B)の重量比が100/1~10/200の範囲でラジカル共重合させることによって得られるグラフト共重合体を主成分とする樹脂(I)を有機溶剤及び/又は水に樹脂分が1~50重量%となるように溶解又は分散してなる組成物である。

その不飽和化合物(b)としては、カルボキシル基又は無水カルボキシル基を有するものとして、

(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、イタコン酸、イタコン酸無水物、クロトン酸、クロトン酸無水物、シトラコン酸、シトラコン酸無水物等の不飽和カルボン酸とその無水物があげられる。

また、エポキシ基を有する不飽和化合物(β)としては、グリシジル(メタ)アクリレート、マレイン酸モノグリシジルエステル、マレイン酸ジグリシジルエステル、イタコン酸モノグリシジルエステル、イタコン酸のジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノグリシジルエステル、アリルコハク酸のジグリシジルエステルなどの不飽和カルボン酸のモノ-及びジ-グリシジルエステル、 β -ステレンカルボン酸のグリシジルエステル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、ステレン- β -グリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル、 β -グリシジルスチレン、3-4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテンなどのエポキシオレフィン、ビニルシクロヘキセンモノオ

キシドなどがあげられる。

また、水酸基を有する不飽和化合物(β)としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート-6-ヘキサノリド付加重合物、2-プロペン-1-オール等のアルケニルアルコール、2-プロピン-1-オール等のアルキニルアルコール、ヒドロキシビニルエーテル等が挙げられる。

なお、本明細書に記載の「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸とメタクリル酸の総称であり、「(メタ)アクリレート」は、アクリレートとメタクリレートとの総称である。

また、イソシアナート基を有する不飽和化合物(β)としては、2-イソシアナートエチル(メタ)アクリレートやメタクリロイルイソシアネート等が挙げられる。

そのグラフト反応は、常法によりラジカル開始剤を用いて行われ、通常押出機を用いて溶融混練しラジカル付加させる方法や、高分子化合物をトルエン、キシレン等の溶媒中に溶解させ、これに官能基を有するグラフト重合可能な化合物(β)およびラジカル開始剤を供給しグラフト反応させる方法がよい。

そのラジカル開始剤は有機過酸化物、アゾ化合物等を挙げることができる。

その有機過酸化物には、アルキルパーオキシド、アリールパーオキシド、アシルパーオキシド、アロイルパーオキシド、ケトンパーオキシド、ペーオキシカーボネート、ペーオキシカーボキシレート、ヒドロパーオキシド等が含まれる。アルキルパーオキシドとしては、ジイソプロピルパーオキシドおよびジターシャリブチルパーオキシド、アリールパーオキシドとしてはジクミルパーオキシド、アシルパーオキシドとしてはジラウロイルパーオキシド、アロイルパーオキシドとしてはジベンゾイルパーオキシド、ケトンパーオキシドとし

てはメチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、ヒドロパーオキシドとしてはターシャリブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等を挙げることができる。また、そのアゾ化合物としては、アジビスイソブチロニトリル、アジビスイソプロピオニトリル等を例示できる。ラジカル開始剤の使用量はグラフト率、反応温度によって広範囲に変化できるが、オレフィン系樹脂に対して好ましくは0.01ないし10重量%の範囲である。

そのグラフト反応の温度は広い条件が採用できるが、溶融混練法では150~350℃、溶液法では20~200^C_Aの温度が好ましい。

同の方法：

炭素数2~10の α -オレフィンと、前記したようなヒドロキシル基、カルボキシル基、無水カルボキシル基及びイソシアナート基から選ばれた官能基を有する不飽和化合物(β)とを共重合させるか、又は炭素数2~10の α -オレフィンと、共重合後にヒドロキシル基、カルボキシル基、無

水カルボキシル基及びイソシアネート基から選ばれた所望の官能基を有する基に変換可能な基を有する不飽和化合物(β')とを共重合させ、次いでその共重合後に前記の所望の官能基を有する基に変換させる方法である。

この方法で得られる変性オレフィン系樹脂(a)としては、エチレン/酢酸ビニル共重合体の加水分解物、エチレン/(メタ)アクリル酸アルキル/(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン/(メタ)アクリル酸アルキル/無水マレイン酸共重合体、エチレン/(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン/(メタ)アクリル酸アルキル共重合体の加水分解物、エチレングリシジル(メタ)アクリレート共重合体或いはこれらの塩素化物などが挙げられる。

この方法における共重合は公知技術にしたがって行なわせることができ、たとえば開始剤としては、前記のグラフト共重合において用いたのと同様の有機過酸化化合物やアゾ化合物系の開始剤を使用することができる。

また、本発明における変性オレフィン系樹脂(a)は、数平均分子量が約1000~100,000の範囲のもの、特に5000~50,000の範囲のものが好ましい。その分子量が低くすぎると高分子材料としての性能が発揮できなくなるし、高すぎると(a)成分と(b)成分との重合時にゲル化を起しやすくなる。

本発明におけるラジカル重合性樹脂(a)は、前記の特定の官能基を有する前記の変性オレフィン系樹脂(a)に、該特定の官能基と反応性を有する官能基を有するラジカル重合性化合物(b)を反応させて得られる樹脂である。

その変性オレフィン系樹脂(a)の官能基と反応性を有するラジカル重合性化合物(b)としては、(a)成分の官能基の種類に応じて下記のラジカル重合性化合物(b^1)~(b^5)がある。

ラジカル重合性化合物(b^1):

(a)成分の官能基がカルボキシル基又は無水カルボキシル基である場合に、これと反応する官能基として水酸基、エポキシ基又はイソシアネート基を有するラジカル重合性化合物(b^1)がある。

また、この方法における重合後の所望の官能基を有する基に変換させる方法としては、たとえば共重合成分として酢酸ビニルや(メタ)アクリル酸エステルを有する変性オレフィン系樹脂を加水分解して水酸基やカルボキシル基を有する基に変換する方法、共重合成分として無水マレイン酸を有する変性オレフィン系樹脂にエタノールを開環反応させてカルボキシル基を有する基に変換する方法、カルボキシル基を有する変性オレフィン系樹脂にブチルグリシジルエーテルを付加反応させて水酸基を有する基に変換する方法等があげられる。

本発明における変性オレフィン系樹脂(a)は、その(β)成分の含有量を要求される性能等に応じて広い範囲で変化させることができるが、(a)成分中の(β)成分の量で、通常0.01~30重量%、好ましくは0.05~20重量%の範囲である。(a)成分の量が少なすぎると最終目的物の塗布用樹脂組成物が層分離しやすくなるし、多すぎると変性オレフィン系樹脂の製造が困難になる。

その水酸基を有するラジカル重合性化合物(b^1)としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート-6-ヘキサノリド付加重合物、2-プロペン-1-オール等のアルケニルアルコール、2-プロペン-1-オール等のアルケニルアルコール、ヒドロキシビニルエーテル等がある。そのエポキシ基を有するラジカル重合性化合物(b^1)としては、グリシジル(メタ)アクリレート、マレイン酸のモノおよびジグリシジルエステル、イタコン酸のモノおよびジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノおよびジグリシジルエステル等の不飽和カルボン酸グリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸のグリシジルエステル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル等のグリシジルエーテル、

p-グリシジルステレン、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン等のエポキシオレフィン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド等がある。そのイソシアネート基を有するラジカル重合性化合物(b¹)としては、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、メタクリロイルイソシアネート等が挙げられる。これら(b¹)成分の中で水酸基を有するラジカル重合性化合物が最も好ましい。

ラジカル重合性化合物(b²):

(a)成分の官能基がエポキシ基の場合に、これと反応する官能基としてカルボキシル基又は水酸基を有するラジカル重合性化合物(b²)がある。

そのカルボキシル基を有するラジカル重合性化合物(b²)としては、(メタ)アクリル酸等の不飽和酸、カルボキシエチルビニルエーテル、カルボキシプロピルビニルエーテル等のカルボキシアリキルビニルエーテル等がある。その水酸基を有するラジカル重合性化合物(b²)としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロ

キシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート-6-ヘキサノリド付加重合物、2-プロペン-1-オール等のアルケニルアルコール、2-プロピン-1-オール等のアルキニルアルコール、ヒドロキシビニルエーテル等が挙げられる。これら(b²)成分の中でカルボキシル基を有するラジカル重合性化合物が最も好ましい。

ラジカル重合性化合物(b³):

(a)成分の官能基が水酸基の場合に、これと反応する官能基としてイソシアネート基、カルボキシル基又はエポキシ基を有するラジカル重合性化合物(b³)がある。

そのイソシアネート基を有するラジカル重合性化合物(b³)としては、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、メタクリロイルイソシアネート等がある。そのカルボキシル基を有するラジカル重合性化合物(b³)としては、(メタ)アク

リル酸等の不飽和酸、カルボキシエチルビニルエーテル、カルボキシプロピルビニルエーテル等のカルボキシアリキルビニルエーテル等がある。そのエポキシ基を有するラジカル重合性化合物(b³)としては、グリシジル(メタ)アクリレート、マレイン酸のモノおよびジグリシジルエステル、イタコン酸のモノおよびジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノおよびジグリシジルエステル等の不飽和カルボン酸グリシジルエステル、p-ステレンカルボン酸のグリシジルエステル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、ステレン-p-グリシジルエーテル等のグリシジルエーテル、p-グリシジルステレン、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン等のエポキシオレフィン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド等が挙げられる。これら(b³)成分の中でイソシアネート基を有するビニル系単量体が最も好ましい。

上記(a)成分と(b)成分との反応温度は、通常20~180℃、好ましくは50~150℃であり、

反応を促進するために触媒として、エステル化反応では酸あるいは塩基性化合物、例えば硫酸、パラトルエンスルホン酸、塩化亜鉛、ピリジン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、テトラメチルアンモニウムブロミド等を、ウレタン化反応ではジブチル錫ジラウレート等を用いてもよい。反応に際し、ビニル単量体のホモポリマーの生成を防止するために酸または空気雰囲気下で反応させ、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン等の重合禁止剤を適量反応系中に添加するのが好ましい。反応は適当な有機溶媒中で行うのが好ましく、有機溶媒としてはトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等がある。

上記(a)成分と(b)成分は、得られるラジカル重合性樹脂(a)中に付加した(b)成分が0.01~10重量%の範囲に含まれるように配合し反応させるのが好ましい。

(b)成分の付加量が0.01%未満では得られな

ラジカル重合性樹脂(A)を(B)成分と共重合する際に(A)成分のホモポリマーの含有量が多くなり、層分離を起こし易くなり、貯蔵安定の良い塗布用樹脂組成物を得るのが困難である。一方、10%を超えるものはその製造が著しく困難であり、製造コストも急激に増加して好ましくない上に、得られた(A)成分と(B)成分との反応時にゲル化し易くなる傾向がある。

本発明の塗布用樹脂組成物は、上記のようにして得られたラジカル重合性化合物(A)と、これと共重合可能なラジカル重合性化合物(B)とをラジカル共重合させることによりえられるグラフト共重合体を主成分とする樹脂(I)を有機溶剤及び/又は水に溶解又は分散することにより得られる。

(B)成分は、(A)成分と共重合可能なラジカル重合性化合物である。例えば(メタ)アクリル酸、マレイン酸モノアルキルエステル等の α,β -不飽和カルボン酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレ-

ト等のアルキル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等のオキシラン基を有する重合性単量体、(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド、(メタ)アクリロニトリル、エポキシアクリレート、アルキレンオキサイド付加体の(メタ)アクリレート、エチレングリコール・ジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコール(メタ)アクリレート等の多価アルコールの(メタ)アクリレート、一分子内に(メタ)アクリロイル基を有するウレタン変性多価アクリレート、酢酸ビニル、塩化ビニル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルトルエン、スチレン、 α -メチルスチレン等のビニル基を有する芳香族化合物、エチレン、プロピレン、ブタン、イソブレン等のオレフィン類等が挙げられる。

着性が悪くなる。

反応終了後、(A)成分に(B)成分がグラフトしたグラフト共重合体を主成分とする反応物からなる樹脂(I)は、そのままでも本発明の溶解型の塗布用樹脂組成物として使用可能であるが、通常は、塗工しやすいように固形分で1~50重量%となるように前述の(A)成分と(B)成分の反応時に用いるのと同じような有機溶媒を用いて濃度調整した溶解型の塗布用樹脂組成物とするのが好ましい。また、公害問題等のために有機溶媒の使用に制約のある場合には、界面活性剤の存在又は非存在下に公知の種々の方法を用いて有機溶媒を水に置換して、水分散型の塗布用樹脂組成物とすることができる。

固形分が1%未満の場合は、1回の塗工で得られる膜厚が薄すぎて、必要な膜厚を得るのに何度も塗工しなければならず、好ましくないし、固形分が50%を超える場合は、粘度が高すぎて、作業するのが困難になり、好ましくない。

以上のようにして得られた反応生成物は、(A)成分と(B)成分が効率良く結合しているために、(A)成

(A)成分と(B)成分のラジカル重合はトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、エタノール、ブタノール、プロパノール等の有機溶剤を反応溶媒とし、重合触媒として過酸化ベンゾイル、過酸化ジ-*t*-ブチル、クメンハイドロパーオキシド等の過酸化化合物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾビス系化合物等を全単量体に対して0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%用い、50~200℃で1~20時間加熱反応させることにより行うことができる。

反応は窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気または気流下に行うのが好ましい。

(B)成分の配合量は(A)/(B)の重量比が100/1~10/200の範囲がよい。(B)成分がこれより少ないとラジカル重合時にゲル化する場合があり、また得られた塗布用樹脂組成物から形成した皮膜が極性物質に対する密着性に劣る。(B)成分の配合量がこれより多いと、得られた塗布用樹脂組成物から形成した皮膜のオレフィン系樹脂に対する接

分と(II)成分のグラフト共重合体の含量が高く、これ以上の精製或いは分離等の操作を経ずとも、この樹脂組成物はそのままで層分離することの無い安定な、そして造膜性の良好な本発明の塗布用樹脂組成物として用いることが可能であるが、精製等によって(A)成分及び(II)成分の単独重合体を分離除去して、(A)成分と(II)成分のグラフト共重合体の含量をさらに高めてから本発明の塗布用樹脂組成物として用いても差し支えない。

本発明の塗布用樹脂組成物はグラビアロール、ナチュラルロール、リバースロール等の各種ロールを用いるロールコーター方式、エアブレード方式、メイヤーパー方式、ナイフコーター方式、あるいはディップコーター方式等任意の液体塗布方式を用いて塗布できる。

本発明の塗布用樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、増粘剤、チクソトロピー性付与剤、粘度調整剤、レベリング剤、着色顔料、染料、体質顔料、顔料分散剤、酸化防止剤、充填剤、光安定剤、可塑剤、離散剤、プロキサン

グ防止剤、滑剤等種々の添加剤、アクリル樹脂、スチレン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ポリイソシアネート樹脂、フェノール樹脂等の各種熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を添加できる。

(実施例等)

以下に、変性オレフィン系樹脂(a)の合成例、ラジカル重合性オレフィン系樹脂(A)の製造例、実施例及び比較例をあげてさらに詳述する。

変性オレフィン系樹脂合成例1

この例は、マレイン化水添添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の合成例である。

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート及び温度計を取り付けたガラスフラスコに、水添スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(商品名クレイトンG-1652、シェルケミカル社製)100g、キシレン1000gを仕込み、系内を窒素置換し125℃に昇温した後、無水マレイン酸4.0gとジクミルパーオキサイド0.6gをキシレン80

gに溶解した溶液を6時間かけて滴下した。反応終了後、系を窒素付近まで冷却し、アセトンを加えてマレイン化水添スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体を再沈し、続いて分別及び乾燥すると白色粉状の変性樹脂が得られた。この変性樹脂の赤外線吸収スペクトル測定及び中和滴定を行った結果、無水マレイン酸の含有量は1.5重量%であった。

変性オレフィン系樹脂合成例2

この例は、アクリル酸グラフトスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の合成例である。

合成例1で用いた無水マレイン酸をアクリル酸4.0gに変更し、そのほかは合成例1と同じ方法で合成した。アクリル酸の赤外線吸収スペクトル測定によって得られたグラフト量は3.6重量%であった。

変性オレフィン系樹脂合成例3

この例は、ヒドロキシエチルアクリレート化水添添加スチレン-イソブレン-スチレンブロック

共重合体の合成例である。

合成例1で用いた水添スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体を水添スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(商品名セプトン2002、クラレ社製)100gに、無水マレイン酸をヒドロキシエチルアクリレート(以下において「HEA」と略称することがある。)30gにそれぞれ変更し、そのほかは合成例1と同じ方法で合成した。HEAの含有量2.5重量%であるヒドロキシエチルアクリレート化水添スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体を得られた。

合成例4

この例は、メタクリル酸グリシジル化エチレン-プロピレンランダム共重合体の合成例である。

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート及び温度計を取り付けたガラスフラスコに、エチレンプロピレンランダム共重合体(商品名EP11、日本合成ゴム社製)100gとクロルベンゼン1000gを仕込み、窒素気流下130℃に昇温し溶解した。メタクリル酸グリシジル50gとジクミルパーオキサ

イド5gをクロルベンゼン200gに溶解した溶液を5時間かけて滴下した以外は、合成例1と同じ方法で合成した。メタクリル酸グリシジル含有量0.5重量%のメタクリル酸グリシジル化エチレンプロピレンランダム共重合体が得られた。

ラジカル重合性オレフィン系樹脂製造例1

この例は、ヒドロキシエチルアクリレート付加マレイン化水素添加ステレン-ブタジエン-ステレンブロック共重合体の製造例である。

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート及び温度計を取り付けたガラスフラスコに、合成例1で合成したマレイン化水素添加ステレン-ブタジエン-ステレンブロック共重合体(無水マレイン酸含有量1.5重量%)の30gと、トルエン150gを仕込み、空気気流下110℃に昇温し溶解した。これに2-ヒドロキシエチルアクリレート0.40g、ジメチルベンジルアミン1g及びヒドロキノンモノメチルエーテル0.06gを添加し、同温度で5時間反応させた。得られた生成物の赤外吸収スペクトル分析を行った結果、0.6重量%の2-ヒドロ

キシエチルアクリレートが付加していた。

ラジカル重合性オレフィン系樹脂製造例2

この例は、グリシジルメタクリレート付加アクリル酸グラフト水素添加ステレン-ブタジエン-ステレンブロック共重合体の製造例である。

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート及び温度計を取り付けたガラスフラスコに、合成例2で合成したアクリル酸グラフト水素添加ステレン-ブタジエン-ステレンブロック共重合体(アクリル酸グラフト量3.6重量%)の30gと、トルエン150gを仕込み、空気気流下110℃に昇温し溶解した。これにグリシジルメタクリレート0.40g、ジメチルベンジルアミン1g及びヒドロキノンモノメチルエーテル0.06gをトルエン30gに溶解した溶液を添加し、同温度で5時間反応させた。得られた生成物の赤外吸収スペクトル分析を行った結果、0.3重量%のグリシジルメタクリレートが付加していた。

ラジカル重合性オレフィン系樹脂製造例3

この例は、イソシアネートエチルメタクリレ-

ート付加ヒドロキシエチルアクリレートグラフト水素添加ステレン-イソブレン-ステレンブロック共重合体の製造例である。

攪拌機、水分離器付き還流冷却管、滴下ロート及び温度計を取り付けたガラスフラスコに、合成例3で合成したHEAグラフト水素添加ステレン-イソブレン-ステレンブロック共重合体(HEAグラフト量2.5重量%)の30gと、トルエン150gを仕込み、空気気流下110℃に昇温し還流させて脱水した。内温を50℃に下げ、イソシアネートエチルメタクリレート0.30g、ジブチル錫ジラウレート0.01g及びヒドロキノンモノメチルエーテル0.06gを添加し、70℃に昇温し、同温度で5時間反応させた。得られた生成物の赤外吸収スペクトル分析を行った結果、イソシアネート基に基づく吸収が完全に消失していたことから1重量%のイソシアネートエチルメタクリレートが付加していた。

ラジカル重合性オレフィン系樹脂製造例4

この例は、アクリル酸付加グリシジルメタクリ-

レートグラフトエチレン-プロピレンランダム共重合体の製造例である。

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート及び温度計を取り付けたガラスフラスコに、合成例4で合成したグリシジルメタクリレートグラフトエチレンプロピレンランダム共重合体(グリシジルメタクリレートグラフト量0.6重量%)の30gと、トルエン150gを仕込み、空気気流下110℃に昇温し溶解した。内温を50℃に下げ、アクリル酸0.30g、トリローブチルアミン0.3g及びヒドロキノンモノメチルエーテル0.06gを添加し、110℃に昇温し、同温度で8時間反応させた。得られた生成物の赤外吸収スペクトル分析を行った結果、0.3重量%のアクリル酸が付加していた。

ラジカル重合性オレフィン系樹脂製造例5

この例は、ヒドロキシエチルメタクリレート付加無水マレイン酸グラフト塩素化ポリプロピレンの製造例である。

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート及び温度計を取り付けたガラスフラスコに、無水マレイン酸グ

ラフト塩素化ポリプロピレン(塩素化度約24%, 無水マレイン酸含量約3%)の20重量多トルエン溶液150g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート0.40g、ジメチルベンジルアミン1g及びヒドロキノノンモノメチルエーテル0.06gを仕込み、窒素気流下110℃で5時間反応させた。得られた生成物の赤外吸収スペクトル分析を行った結果、0.6重量多の2-ヒドロキシエチルメタクリレートが付加していた。

実施例1

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート及び温度計を取り付けたガラスフラスコに、製造例1で合成したHEA付加マレイン化水素ステレンブタジエンスチレンブロック共重合体のトルエン溶液300g(固形分50g)、ブチルメタクリレート60g、メチルメタクリレート39g、メタクリル酸1g、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(以下において「AIBN」と略称することがある。)1g、及びトルエン100gを仕込み、窒素気流下に約1時間で内温を90℃に昇温し、同温度で2時間

(以下、「組成物2」という。)を得た。

実施例3

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート及び温度計を取り付けたガラスフラスコに、製造例3で合成したイソシアネートエチルメタクリレート付加HEAグラフト水素ステレンイソブレンスチレンブロック共重合体のトルエン溶液600g(固形分100g)、エチルメタクリレート10g、メチルメタクリレート15g、2-エチルヘキシルメタクリレート5g、AIBN0.3g、トルエン100g、メチルイソブチルケトン137gを窒素気流下に約1時間で内温を90℃に昇温し、同温度で2時間反応させた。AIBN0.2gを追加し2時間反応させ、AIBN0.2gを追加後更に2時間反応の後冷却することによって、樹脂の1.5重量多のトルエン/MIBK混合溶液からなる透明で均一な塗布用樹脂組成物(以下、「組成物3」という。)を得た。

実施例4

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート及び温度計を取り付けたガラスフラスコに、製造例4で合成し

反応させた。AIBN0.3gを追加し2時間反応させ、AIBN0.3gを追加後更に2時間反応の後、冷却することによって、樹脂30重量多のトルエン溶液からなる透明で均一な塗布用樹脂組成物(以下、「組成物1」という。)を得た。

実施例2

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート及び温度計を取り付けたガラスフラスコに、製造例2で合成したグリシジルメタクリレート付加アクリル酸グラフト水素ステレンブタジエンスチレンブロック共重合体のトルエン溶液105g(固形分15g)、ブチルメタクリレート80g、メチルメタクリレート10g、スチレン10g、AIBN1g、メチルイソブチルケトン(以下において「MIBK」と略称することがある。)80gを窒素気流下に約1時間で内温を90℃に昇温し、同温度で2時間反応させた。AIBN0.3gを追加し2時間反応させ、AIBN0.3gを追加後更に2時間反応の後、冷却することによって、樹脂40重量多のトルエン/MIBK混合溶液からなる透明で均一な塗布用樹脂組成物

たアクリル酸付加グリシジルメタクリレートグラフトエチレンプロピレンランダム共重合体のトルエン溶液60g(固形分10g)、ステアリン酸クリレート5g、イソブチルメタクリレート30g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート5g、メチルメタクリレート40g、スチレン20g、AIBN1g、トルエン100gを窒素気流下に約1時間で内温を90℃に昇温し、同温度で2時間反応させた。AIBN0.3gを追加し2時間反応させ、AIBN0.3gを追加後更に2時間反応の後、冷却し、酢酸エチル106gで希釈することによって、樹脂30重量多のトルエン/酢酸エチル混合溶液からなる透明で均一な塗布用樹脂組成物(以下、「組成物4」という。)を得た。

実施例5

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート及び温度計を取り付けたガラスフラスコに、製造例5で合成したヒドロキシエチルメタクリレート付加無水マレイン酸グラフト塩素化ポリプロピレンのトルエン溶液250g(固形分50g)、ステアリン酸

リレート5g、イソブチルメタクリレート30g、メタクリル酸10g、メチルメタクリレート40g、スチレン15g、AIBN1g、 α -ヘプタン100g、メチルエチルケトン50gを窒素気流下に約1時間で内温を90℃に昇温し、同温度で2時間反応させた。AIBN 0.3gを追加し2時間反応させ、AIBN 0.3gを追加後更に2時間反応の後、冷却することによって、樹脂の30重量%の混合溶液からなる透明で均一な樹脂組成物を得た。

次いで、これをジオクチルスルホコハク酸ソーダの70%水溶液1.5g、トリエチルアミン12g、蒸留水936.5gの混合溶液中に攪拌下約1時間かけて添加し、次いで、内温が60℃以下に保って、減圧蒸留を行って有機溶媒を留去し、樹脂の24%水分散液からなる塗布用樹脂組成物（以下、「組成物5」という。）を調製した。

比較例 1

製造例1で合成したマレイン化水添ステレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（無水マレイン酸含有量1.5重量%）の50gとトルエン

250gを仕込み、窒素気流下80℃に昇温し溶解した。続いて、冷却した後、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.6g、ブチルメタクリレート60g、メチルメタクリレート40g、AIBN1g、トルエン100gを追加し、実施例1と同様にして重合反応を行なわせたが、得られた樹脂組成物（以下、「比較組成物1」という。）は不透明であり、室温で1日放置後二層に分離した。

比較例 2

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート及び温度計を取り付けたガラスフラスコに、製造例1で合成したHEA付加マレイン化水添ステレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体のトルエン溶液600g（固形分100g）、メチルメタクリレート0.3g、開始剤としてAIBN 0.1g、及びトルエン100gを仕込み、窒素気流下に約1時間で内温を90℃に昇温し、同温度で反応させた樹脂組成物（以下、「比較組成物2」という。）は約10分でゲル化した。

比較例 3

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート及び温度計を取り付けたガラスフラスコに、製造例1で合成したHEA付加マレイン化水添ステレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体のトルエン溶液30g（固形分5g）、ブチルメタクリレート120g、メチルメタクリレート78g、メタクリル酸2g、開始剤としてAIBN 2g、及びトルエン453gを仕込み、窒素気流下に約1時間で内温を90℃に昇温し、同温度で2時間反応させた。AIBN 0.6gを追加し2時間反応させ、AIBN 0.6gを追加後更に2時間反応の後、冷却することによって、比較樹脂の30重量%のトルエン溶液からなる透明で均一な樹脂組成物（以下、「比較組成物3」という。）を得た。

実施例

実施例及び比較例で得られた各組成物に表1に示すように各成分を配合して塗布剤（印刷インキ用アンカーコート剤）とした。

その各塗布剤を、ポリプロピレン系の合成紙

（ユボ：王子油化合成紙社製）の表面にペーコーダーで塗布し、溶剤を熱風で乾燥した。室温で24時間放置したものにR1マスター（明製作所製インキ展色試験機）でUVインキ（東華色染社商品名ベストキ、アUV161）を展色し直ちに紫外線照射（80W/cm²高圧水銀灯下20cmのところを26mm/分の速度で2回通過）したインキ皮膜の密着性をセロファンテープ剥離テストで評価した。

以下余白

表 1

実 験 例	系 1	系 2	系 3	系 4	系 5	系 6	系 7
組成物 1	100						
組成物 2		100					
組成物 3			100				
組成物 4				100			
組成物 5					100		
比較組成物 1						100	
比較組成物 3							100
エポキシ樹脂*1			1.5	1.5			1.5
メラミン樹脂*2		2			1.2		
インジゴブルー染料*3			1.5	3.0			3.0
酸化チタン		126		10.3			10.3
微粉シリカ			4.5				
酸化防止剤*4	0.03	0.04	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
トルエン	200	22	678	109		200	109
酢酸エチル			340				
水					12		
インジゴブルー					12		
固 形 分*5	10%	40%	2%	20%	20%	10%	20%
塗 布 量*6	20	80	0.4	40	40	20	40
耐安定性*7	○	○	○	○	○	×	○
光 沢*8	○	○	○	○	○	×	○
インキ耐性*9	○	○	○	○	○	△	×
新 発 明 試 験 例 (實 験 部)							

表 1 の 注 :

*1…油化シェルエポキシ株式会社商品名エポコート 191

*2…ヘキサメトキシメチロールメラミン

*3…日本ポリウレタン株式会社商品名コロネート EH

*4…チバガイザー社商品名イルガノックス 1010

*5…120℃/3時間乾燥後の不揮発分(重量%)

*6…固形分 g/m²

*7…膜状組成物の液安定性、23℃/1週間放置後の層分離の有無を下記の基準で判定

○ 層分離なし

× 層分離あり

*8…目視比較で元紙と比べて、下記の基準で判定

○ 塗布面の光沢が同等以上

× 塗布面の光沢が低下している

*9…元紙及び塗布紙に R I テスターで UV インキを約 2 g/m² 染色し、直ちに紫外線照射

(800W/cm² 高圧水銀灯下 20cm のところを 26m/分の速度で 2 回通過) したインキ皮膜上にセロファンテープを強く圧着した後、テープを一気に引き剥がしたときに合成紙側に残ったインキ皮膜の量で、下記の基準で判定

○ 合成紙にインキ皮膜の 90% 以上が残った。

× 合成紙にインキ皮膜の 30% 以下しか残らなかった。

△ 合成紙にインキ皮膜の 30~90% が残った。

発明の効果

本発明の塗布用樹脂組成物は、室温で各種プラスチックなどに容易に塗工でき、極性の低いオレフィン系樹脂及び高極性物質(たとえば印刷インキバインダー、塗料樹脂、接着剤、各種金属等)のどちらにも付着力が大きく、したがって接着性、印刷性、塗装性等に優れた皮膜を形成できる。たとえば、オレフィン系樹脂の表面に塗布して印刷

特開平4-13747 (12)

性や造膜性改良用プライマーとして用いたり、又はアルミニウム箔の表面に塗布してポリオレフィンとの押出ラミネーション時の接着性改良用プライマーなどとして用いることができる。

特許出願人 三菱油化株式会社
代理人 弁理士 中谷 守也